



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 43 03 169 C 1

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 06 D 5/08
C 06 C 9/00
C 06 C 7/00
// B60R 21/26, 21/16,
22/46

②1 Aktenzeichen: P 43 03 169.2-45
②2 Anmeldetag: 4. 2. 93
④3 Offenlegungstag: —
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 28. 4. 94

DE 43 03 169 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:
Dynamit Nobel AG, 53840 Troisdorf, DE

⑦2 Erfinder:
Brede, Uwe, 8510 Fürth, DE; Hagel, Rainer, Dr., 8520
Erlangen, DE; Redecker, Klaus, Dr., 8500 Nürnberg,
DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 22 40 253
US 38 10 653
EP 00 12 628

⑤4 Gasentwickelndes Material sowie Verwendung des Materials zur Erzeugung von Nutz- oder Druckgas

⑤7 Die Erfindung betrifft ein gasentwickelndes Material für einen Gasgenerator, insbesondere für einen Gurtstraffer oder für ein aufblasbares Aufprallkissen zum Schutz von Kraftfahrzeug-Insassen, wobei das gasentwickelnde Material aus einer Flüssiggasmischung besteht, bei der die Flüssiggaskomponenten aus einem Gemisch von einem oder mehreren Ethern oder Olefinen, aus Ammoniak oder Wasserstoff oder aus einem Gemisch dieser Bestandteile und Distickstoffmonoxid besteht.

DE 43 03 169 C 1

Die Erfindung betrifft ein gasentwickelndes Material für einen Gasgenerator, insbesondere für einen Gurtstraffer oder für ein aufblasbares Aufprallkissen zum Schutz eines Kraftfahrzeug-Insassen vor Verletzungen, das aus einem Flüssiggasgemisch besteht.

Bei den derzeit verwendeten Gasgeneratoren für aufblasbare Aufprallkissen (auch "Airbag" genannt) wird als brennbares gasentwickelndes Material ein Treibladungssatz in Tabletten- oder Scheibenform verwendet (vgl. EPA 0 012 628). In der DE-OS 22 40 253 wird eine pyrotechnische Zusammensetzung zum Aufblasen passiver Sicherheitsrückhalteeinrichtungen beschrieben, die extrudiert werden kann. Beim Abbrand erzeugen diese Gassätze das Nutz- oder Druckgas zum Aufblasen des Aufprallkissens. Der Nachteil bei der Verbrennung fester gasentwickelnder Materialien besteht im allgemeinen in dem recht hohen bei der Verbrennung entstehenden Schlackenanteil, der mehr als 50% der eingesetzten Gassatzmasse ausmacht. Aufgrund der Schlacke- und Staubbildung bei der Verbrennung sind aufwendige Filterstufen im Gasgenerator erforderlich, um Schlacke- und Staubpartikel zurückzuhalten. Andernfalls würde beim Austritt dieser Partikel das Aufprallkissen beschädigt und die Insassen in Gefahr gebracht werden können.

Als Alternative zu Feststoffen enthaltenden existierenden Generatoren mit komprimierten Gasen oder Luft (vgl. US-PS 38 10 653). Zur Bildung eines ausreichenden Gasvolumens sind sehr hohe Ladedrücke erforderlich, da beim Abströmen der Gase eine Abkühlung stattfindet und kein Volumengewinn durch exotherme Reaktionen wie bei Feststoffmischungen erzielt wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein gasentwickelndes Material für einen Gasgenerator, insbesondere für einen Gurtstraffer oder für ein aufblasbares Aufprallkissen zum Schutz eines Kraftfahrzeug-Insassen vor Verletzungen bereitzustellen, bei dem Schlackerückhalteeinrichtungen nicht erforderlich sind sowie ein Verfahren zur Erzeugung von Nutz- oder Druckgas unter Verwendung dieses gasentwickelnden Materials. Als gasentwickelndes Material soll Flüssiggas eingesetzt werden, das bei Zündung kontrolliert in den Verbrennungsraum hineingelangt und in diesem verbrennt.

Die Lösung der vorgenannten Aufgabe besteht in einem Flüssiggasgemisch als gasentwickelndes Material aus einem oder mehreren Brennstoffen und einem Oxidationsmittel, wobei es sich bei dem Flüssiggas um ein Material handelt, das unter Normalbedingungen (Zimmertemperatur und Normaldruck) im gasförmigen Aggregatzustand vorliegt und aufgrund des Druckes, unter dem es im Vorratsraum steht, verflüssigt ist. Dieses unter Druck stehende Flüssiggas wird kontrolliert in den zum Vorratsraum benachbarten Verbrennungsraum des Gasgenerators eingespritzt. Kurz vor bzw. mit dem Einlaß des Flüssiggasgemisches in den Verbrennungsraum wird eine Anzündvorrichtung mit einer Anzündladung gezündet. Als Anzündladung kann beispielsweise ein explodierender Draht oder eine partikelreiche, heiße Flamme verwendet werden. Die Anzündschwaden und heißen Verbrennungsgase entzünden das Flüssiggasgemisch, das aufgrund der auftretenden Expansion im Verbrennungsraum verdampft bzw. sich verflüchtigt. Das brennbare Flüssiggasgemisch verbrennt im Verbrennungsraum, ohne daß feste Partikel zurückbleiben. Auf Filterstufen, die der mindestens einen Austrittsöffnung der Gasgenerator-Gehäusewand vorgelagert sind, kann

bei Verwendung des erfindungsgemäßen Flüssiggasgemisches daher verzichtet werden. Sofern Filterstufen vorgesehen sind, dienen diese ausschließlich Kühlzwecken. Die Kühlung kann aber auch auf andere Weise erfolgen, indem etwa dem Verbrennungsraum ein Verteilerraum des Gehäuses nachgeschaltet ist, von dem aus die Verbrennungsgase über die mindestens eine Austrittsöffnung nach außen gelangen.

Erfindungsgemäß werden Gasgemische mit niedrigem Ladedruck vorgeschlagen, die beim Abbrand infolge Exothermie eine Volumenvervielfachung ergeben und keinerlei Filter benötigen. Das erfindungsgemäß einsetzbare Flüssiggasgemisch besteht aus einem Brennstoffanteil und dem Oxidationsmittel. Zur Vermeidung von hohen Ladedrücken wird auf Sauerstoff oder Luft als Oxidationsmittel verzichtet. In Distickstoffmonoxid (Lachgas) liegt ein Gas vor, das sich leicht verflüssigen läßt (kritischer Druck: 72,7 bar, kritische Temperatur: 36,4°C). Die Oxidationskapazität ist doppelt so hoch wie die von Luft und im Gegensatz zu reinem Sauerstoff oder Luft verhält sich Lachgas bis mindestens 200°C als Inertgas, wodurch stille Oxidationsprozesse auch bei Hochtemperaturlagerung verhindert werden.

Der Brennstoffanteil besteht aus einem oder mehreren Ethern oder Olefinen, aus Ammoniak oder Wasserstoff oder aus Mischungen dieser Bestandteile.

Vorzugsweise werden im Sinne der vorliegenden Erfindung Ether eingesetzt, die ausgewählt sind aus Dimethylether und Ethylmethylether sowie deren Gemische. Ein besonders bevorzugter Ether im Sinne der vorliegenden Erfindung ist Dimethylether.

Als Olefine werden im Sinne der vorliegenden Erfindung niedrig siedende Olefine, wie beispielsweise Ethen und Propen sowie deren Gemische eingesetzt. Besonders bevorzugt als Olefin ist Ethen.

Die Zündfähigkeit der erfindungsgemäßen Gemische ist in einem weiten Bereich gegeben. Beispielsweise sind Gemische von 97,5 Gew.-% Distickstoffmonoxid und 2,5 Gew.-% Brennstoffanteil bis 70 Gew.-% Distickstoffmonoxid und 30 Gew.-% Brennstoffanteil außerordentlich gut zündfähig. Beim Einsatz von beispielsweise Ammoniak als Brennstoff kann der Anteil von Ammoniak 14 bis 75 Gew.-% Teile und der Anteil von Distickstoffmonoxid 25 bis 86 Gew.-% Teile betragen. Die thermische Stabilität der erfindungsgemäßen Gemische erfüllt alle Anforderungen, die im Automobilbereich gestellt werden. Die Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Treibmittel wurde mit > 105°C bestimmt.

Das Gewichtsverhältnis der Brennstoffe zu Distickstoffmonoxid wird vorzugsweise derart eingestellt, daß nach der Reaktion ein nicht brennbares Gasgemisch entsteht. Dementsprechend sollte das Gewichtsverhältnis der Brennstoffe zu Distickstoffmonoxid den stöchiometrischen Verhältnissen einer (möglichst) vollständigen Verbrennung angepaßt sein. Vorteilhafterweise wird daher Distickstoffmonoxid in einem geringen Überschuß, bezogen auf den Brennstoff, eingesetzt. Die Reaktionsprodukte bestehen dann im wesentlichen aus gasförmigen Stoffen (CO₂, H₂O und N₂ neben gegebenenfalls vorhandenen Restbestandteilen der Komponenten). Ein besonderer Vorteil beim Einsatz von Ammoniak oder Wasserstoff als Brennstoff besteht darin, daß als Reaktionsprodukte ausschließlich N₂ und H₂O gebildet werden. Ein besonders geeignetes Mischungsverhältnis für die Komponenten Dimethylether und Distickstoffmonoxid besteht in einem Gewichtsverhältnis von Dimethylether zu Distickstoffmonoxid von 12 : 88 Gew.-%-Teilen, für die Komponenten Ethen und

Distickstoffmonoxid in einem Gewichtsverhältnis von Ethen zu Distickstoffmonoxid von 10 : 90 Gew.-Teilen, für die Komponenten Ammoniak und Distickstoffmonoxid in einem Gewichtsverhältnis von Ammoniak zu Distickstoffmonoxid von 15 : 85 Gew.-Teilen, für die Komponenten Wasserstoff und Distickstoffmonoxid in einem Gewichtsverhältnis von Wasserstoff zu Distickstoffmonoxid von 4,3 : 95,7 Gew.-Teilen. Distickstoffmonoxid fungiert hier als Sauerstoffgeber.

Die Umsetzungsgeschwindigkeit, insbesondere bei höheren Lademassen in Flüssiggasgeneratoren läßt sich überraschenderweise in weiten Grenzen durch Zusatz von Inertgasen, insbesondere physiologisch unbedenklichen Gasen mit geringem Eigendruck, steuern. Besonders bevorzugt ist daher ein Inertgas ausgewählt aus Kohlendioxid oder Xenon oder deren Mischungen. Die genannten Inertgase können vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch aus Brennstoffanteil und Distickstoffmonoxid, eingesetzt werden. Kohlendioxid läßt sich bekanntermaßen ebenso leicht wie Distickstoffmonoxid kondensieren (kritischer Druck: 73,8 bar, kritische Temperatur: 31,0°C). Das Inertgas, insbesondere das Kohlendioxid wirkt im Sinne der vorliegenden Erfindung als Reaktionsmoderator. Kohlendioxid hat dabei wesentlich günstigere Eigenschaften als beispielsweise Stickstoff und andere Inertgase, deren Anwendung jedoch nicht ausgeschlossen werden soll. Xenon als Inertgas bietet insbesondere bei Verwendung der Brennstoffe Ammoniak oder Wasserstoff den Vorteil, daß als Reaktionsprodukte lediglich N₂ und H₂O entstehen.

Erfindungsgemäß ist die Mischung aus 14 bis 87,75 Gew.-% Distickstoffmonoxid, 0,5 bis 27 Gew.-% Brennstoffanteil und gegebenenfalls 10 bis 80 Gew.-% Inertgas zusammengesetzt. Im einzelnen können beispielsweise folgende Zusammensetzungen erfindungsgemäß eingesetzt werden:

Zusammensetzung I:

Distickstoffmonoxid	90 Gew.-%
Brennstoff	10 Gew.-%

Zusammensetzung II:

Distickstoffmonoxid	85 Gew.-%
Brennstoff	15 Gew.-%

Zusammensetzung III:

Distickstoffmonoxid	70 Gew.-%
Brennstoff	30 Gew.-%

Zusammensetzung IV:

Distickstoffmonoxid	97,5 Gew.-%
Brennstoff	2,5 Gew.-%

Zusammensetzung V:

Distickstoffmonoxid	14 Gew.-%
Brennstoff	6 Gew.-%
Inertgas	80 Gew.-%

Zusammensetzung VI:

Distickstoffmonoxid	59,4 Gew.-%
Brennstoff	6,6 Gew.-%
Inertgas	34 Gew.-%

Zusammensetzung VII:

Distickstoffmonoxid	19,5 Gew.-%
Brennstoff	0,5 Gew.-%
Inertgas	80 Gew.-%

Zusammensetzung VIII:

Distickstoffmonoxid	87,75 Gew.-%
Brennstoff	2,25 Gew.-%
Inertgas	10 Gew.-%

Zusammensetzung IX:

Distickstoffmonoxid	63 Gew.-%
Brennstoff	27 Gew.-%
Inertgas	10 Gew.-%

Zusammensetzung X:

Distickstoffmonoxid	44 Gew.-%
Brennstoff	6 Gew.-%
Inertgas	50 Gew.-%

Zusammensetzung XI:

Distickstoffmonoxid	45 Gew.-%
Brennstoff	5 Gew.-%
Inertgas	50 Gew.-%

Zusammensetzung XII:

Distickstoffmonoxid	28,7 Gew.-%
Brennstoff	1,3 Gew.-%
Inertgas	70,0 Gew.-%

Diese Angaben sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken.

Die Explosionstemperatur der erfindungsgemäßen Gemische beträgt etwa 3000°C und sinkt mit steigendem Anteil an Inertgas. Somit tritt bei der Umsetzung eine Volumenpotenzierung ein. Die Anpassung der Kinetik an das jeweilige System, beispielsweise an das jeweilige Airbag-System, kann durch Variation der Menge, insbesondere des Reaktionsmoderators eingestellt

werden.

Für den Fall, daß es bei speziellen Anwendungen erforderlich sein sollte, vom stöchiometrischen Verhältnis abzuweichen, kann zur Reduzierung der Gasanteile eine katalytische Nachreaktion, beispielsweise mittels eines Katalysators aus einem geeigneten Stoff in Form eines Durchströmungssiebes, angebracht sein.

Zur Steuerung der Emissionscharakteristik (CO - NO_x -Gleichgewicht) können die reagierenden Gas in der Brennkammer oder einem Diffusor in Kontakt mit dünnen, beispielsweise galvanisch erzeugten Schichten von Metallen oder Legierungen der Platinreihe gebracht werden.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche belegen die Einsetzbarkeit der erfindungsgemäßen Gemische. Die Treibmittel werden in einer Prüfvorrichtung, die vom Aufbau her einem Gasgenerator nachempfunden ist, mit nachgeschalteter Kanne mit einem für Treibmittel für Gasgeneratoren üblichen Anzündsatz überführt.

Beispiel 1

In einer handelsüblichen Distickstoffmonoxid-Patrone mit 10 ml Inhalt, beispielsweise für Sahnebereiter geeignet, werden nach dem Ablassen des Distickstoffmonoxids 2,5 g einer Mischung aus 90 Gew.-% Distickstoffmonoxid und 10 Gew.-% Dimethylether einkondensiert. Dieses Gemisch wurde durch eine Anzündladung, beispielsweise durch einen explodierenden Draht entzündet. Bedingt durch die hohe Explosionstemperatur tritt eine Volumenpotenzierung auf. Das sich entwickelnde Gas ist beispielsweise zur Füllung eines Airbag geeignet.

Beispiel 2

Dieses Beispiel soll die Stabilität der erfindungsgemäßen Mischungen demonstrieren. Eine handelsübliche Sprengkapsel Nr. 8, die an der gemäß Beispiel 1 gefüllten Patrone angebracht wurde, perforierte die Patronenwand und zündete das Gemisch, wobei die Patrone in kleine Stücke zerlegt wurde. Eine Füllung aus Distickstoffmonoxid allein zerlegte beim Ansprengen die Patrone nicht. Legte man eine Lage handelsüblichen Isolierbands um die Patrone und setzte dann die Sprengkapsel auf, so wurde die Patronenwand nur stark eingedrückt, jedoch nicht perforiert und das Gasgemisch zündete nicht. Es überstand somit sogar den Detonationsstoß einer Sprengkapsel.

Beispiel 3

Ein Gemisch aus 50 Gew.-% Kohlendioxid, 44 Gew.-% Distickstoffmonoxid und 6 Gew.-% Dimethylether erfüllt beim Abbrand den für Airbag-Generatoren geforderten Druck-Zeit-Verlauf.

Beispiel 4

Ein Gemisch aus 50 Gew.-% Kohlendioxid, 45 Gew.-% Distickstoffmonoxid und 5 Gew.-% Ethen erfüllt beim Abbrand den für Airbag-Generatoren geforderten Druck-Zeit-Verlauf.

Beispiel 5

Eine Mischung aus 70 Gew.-% Kohlendioxid oder Xenon, 28,7 Gew.-% Distickstoffmonoxid und

1,3 Gew.-% Wasserstoff zeigt bei einer Ladedichte von 0,3 g/ml einen Druck von ca. 50 bar bei Raumtemperatur. Das Abbrandverhalten entspricht dem der organisch-anorganischen Rezepturen. Die Mischung erfüllt beim Abbrand den für Airbag-Generatoren geforderten Druck-Zeit-Verlauf. Bei der Verwendung von Xenon als Inertgas entstanden als Reaktionsprodukte lediglich N_2 und H_2O .

Patentansprüche

1. Gasentwickelndes Material für einen Gasgenerator, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einer Flüssiggasmischung aus einem oder mehreren gasförmigen Brennstoffen, ausgewählt aus Ethern, Olefinen, Ammoniak und/oder Wasserstoff und Distickstoffmonoxid besteht.
2. Gasentwickelndes Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffe ausgewählt sind aus Dimethylether, Ethylmethylether und deren Gemischen, aus niedrig siedenden Olefinen wie Ethen, Propen und deren Gemischen, aus Ammoniak oder Wasserstoff.
3. Gasentwickelndes Material nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Brennstoff zu Distickstoffmonoxid im Bereich 70 bis 97,5 Gew.-% Distickstoffmonoxid, bezogen auf das Gemisch aus Brennstoff und Distickstoffmonoxid eingestellt ist.
4. Gasentwickelndes Material nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Brennstoff zu Distickstoffmonoxid den stöchiometrischen Verhältnissen einer vollständigen Verbrennung des Brennstoffs angepaßt ist.
5. Gasentwickelndes Material nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Dimethylether zu Distickstoffmonoxid 12 : 88 Gew.-Teile, von Ethen zu Distickstoffmonoxid 10 : 90 Gew.-Teile, von Ammoniak zu Distickstoffmonoxid 15 : 85 Gew.-Teile und von Wasserstoff zu Distickstoffmonoxid 4,3 : 95,7 Gew.-Teile beträgt.
6. Gasentwickelndes Material nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Flüssiggasgemisch neben dem oder den Brennstoffen und dem Distickstoffmonoxid weiterhin ein Inertgas, insbesondere ein Inertgas mit geringem Eigendruck enthält.
7. Gasentwickelndes Material nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Inertgas Kohlendioxid und/oder Xenon, insbesondere in einer Menge von 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch aus Brennstoff und Distickstoffmonoxid, ist.
8. Verwendung des gasentwickelnden Materials gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 in einem Gasgenerator zur Erzeugung von Nutz- oder Druckgas durch Zündung mittels eines Anzündsatzes.
9. Verwendung des gasentwickelnden Materials gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die reagierenden Gase in Kontakt mit dünnen, insbesondere galvanisch erzeugten Schichten von Metallen oder Legierungen der Platinreihe gebracht werden.